

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP00

02660

PA 168617

REC'D 23 MAY 2000

WIPO

PCT

4

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****November 01, 1999**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM  
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK  
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT  
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A  
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 09/277,823****FILING DATE: March 29, 1999****PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

**P. SWAIN****Certifying Officer**

03/29/99  
15335 U.S. PTO

03/29/99  
15335 U.S. PTO  
09/27/823

Please type a plus sign (+) inside this box: > / + /

UTILITY	Atty Doc. No. 49854 Total Pages
PATENT APPLICATION	FIRST NAMED INVENTOR OR APPLICATION IDENTIFIER
TRANSMITTAL	Shahram MIHAN
	Express Mail Label No.

Application Elements

Address To: Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

1. / X / Fee transmittal Form  
(Submit an original, and a duplicate for fee processing)  
2. / X / Specification Total Pages / 10 /  
(Preferred arrangement set for below)  
(NON ENGLISH)

6. / / Microfiche Computer Program (Appendix)  
7. / / Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission  
(if applicable, all necessary)

Descriptive title of the Invention

a. / / Computer Readable Copy

Cross References to Related Application

b. / / Paper Copy (Identical to computer copy)

Statement Regarding Fed. Sponsored R & D

c. / / Statement verifying identity of above copies

Reference to Microfiche Appendix

ACCOMPANYING APPLICATIONS PARTS

Background of the Invention

8. / / Assignment Papers (cover sheet & document(s))

Brief Summary of the Invention

9. / 37 CFR 3.73(b) Statement / / Power of Attorney

Brief Description of the Drawings (if filed)

10. / / English Translation Document (if applicable)

Detailed Description

11. / / Information Disclosure / / Copies of IDS Citations

Claim(s)

12. / / Preliminary Amendment

Abstract of the Disclosure

13. / x / Return Receipt Postcard (MPEP 503)

3. / / Drawing(s) (35 USC 113)

Total Sheets / /

Should be specifically itemized

4. / / Oath or Declaration

Total Pages / /

14. / / Small Entity / / Statement filed in prior application

a. / / Newly executed (original or copy)

b. / / Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d)  
(For Continuation/Divisional with Box 17 completed)  
Note Box 5 below

15. / / Certified Copy of Priority Document(s)  
(if foreign priority is claimed)

1. / / DELETION OF INVENTOR(S)

Signed statement attached deleting  
inventor(s) named in the prior application  
see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).

16. / / Other

5. / / Incorporation by reference (useable if Box 4b is checked)

The entire disclosure of the prior application, from which a  
copy of the oath or declaration is supplied under Box 4b  
is considered as being part of the disclosure of the accompanying  
application and is hereby incorporated by reference therein.

17. If a Continuing Application, check appropriate box and supply the requisite information:

/ / Continuation / / Divisional / / Continuation-in part (CIP) of prior application No.

CORRESPONDENCE ADDRESS

/ / Customer Number or Bar code Label

or / / Correspondence address below

Insert Customer No. or Attach bar code label here

Name: Herbert B. Keil  
KEIL & WEINKAUF

Address: 1101 Connecticut Ave., N.W.

City: Washington

State: D.C.

Zip Code 20036

Country: USA

Telephone: (202)659-0100

Fax: (202)659-0105

The filing fee has been calculated as shown below:

For:	Number Filed	Number Extra	SMALL/LARGE ENTITY	BASIC FEE \$380./\$760.
Basic Fee.....				\$ 760.00
Total Claims:	12	-20 =	x \$09./\$18. =	
Indep. Claims :	3	-3 =	x \$39./\$78. =	
[X] Multiple Dependent Claim(s) presented:			\$130./260 =	260.00
[x] A check is enclosed for the filing fee.				\$1,020.00

\*If the difference is less than zero, enter "0".

[X] A check for \$1,020.00 for the filing fee and assignment recordation.

[X] The Commissioner is hereby authorized to charge any other fee required, including the issue fee, in connection with the filing and prosecution of this application, and to the extent necessary, applicant(s) hereby petition for extension(s) of time under 37 CFR 1.136, to be charged to our Deposit Account 11-0345.

Respectfully submitted,  
KEIL & WEINKAUF

*H B Keil*  
Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967

1101 Connecticut Ave., N.W  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-0100

09277823:032900

## Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

## Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

10

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren, welches bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar durchgeführt wird, sowie die Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituier-  
ten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder  
entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstick-  
stoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, bei der  
Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit  
anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

20

Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven  
Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der  
Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese  
Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekular-  
gewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Ei-  
genschaften resultiert. Unter diesen Single-Site-Katalysatoren  
haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische  
Bedeutung erlangt. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur  
durch vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen  
beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschied-  
liche Substitutionen unterscheiden, sind seit langem bekannt und  
werden technisch vielseitig verwendet, da sie aus einfachen  
Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise  
herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispiels-  
weise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die  
Verwendung von Triazacyclohexan und seinen Derivaten als Liganden  
bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum  
verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen  
Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispiels-  
weise in N.L. Armanasco, M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton,  
A.H. White, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368;  
H. Schumann, Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043;  
R.D. Köhn, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994),  
1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber.  
129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem 520 (1996), 121-129; Inorg.

Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333.  
Triazacyclohexan-Komplexe bei der Polymerisation von Olefinen waren jedoch bis vor kurzem unbekannt.

- 5 Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, berichtete einer der Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung über erste Versuche zur Polymerisation von Ethylen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex mit Methylalumoxan als Aktivator. Über die Eignung des
- 10 Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht, es wurde lediglich die Beobachtung mitgeteilt, daß der Kontakt des Katalysatorsystems mit 1-Hexen selektiv zur Trimerisierung führt.
- 15 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wo-
- 20 bei dieses Katalysatorsystem in einfacher und kostengünstiger Weise aus einfachen Ausgangsstoffen herstellbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymeri-

25 sation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten umfaßt:

- (A) einen Komplex eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-
- 30 Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und

(B) gegebenenfalls eine Aktivatorverbindung.

35

Außerdem wurde ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines solchen Katalysatorsystems gefunden.

40 Weiterhin wurde die Verwendung eines derartigen Komplexes eines Übergangsmetalls (A) bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen gefunden.

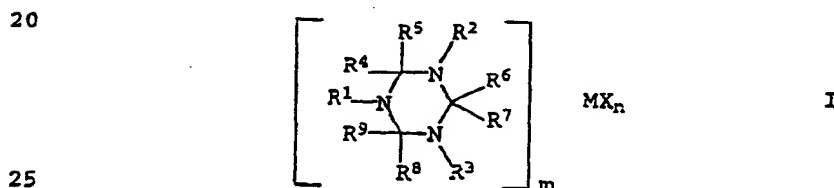
45

3

Bestandteil der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivatorbindung (B),
- (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 30 M Ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,
- 35 R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, zwei Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen können,
- 40 X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Acryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
- 45



4

m 1 oder 2,

n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M entspricht.

5

Als Übergangsmetalle M kommen dabei insbesondere die Elemente der Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet als Zentralatome der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangs-

- 10 metallkomplexe sind die Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Rhodium und Nickel. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetallkomplexe des Chroms verwendet.
- 15 Durch die Variation der Substituenten am Triazacyclohexan-Ringsystem lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysatorsystems beeinflussen. So läßt sich in der Regel durch die Einführung von Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen des Ringsystems die Katalysatoraktivität steigern. Durch die Zahl und
- 20 Art der Substituenten läßt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die zu polymerisierenden Polyolefine beeinflussen. Auch dadurch läßt sich die Aktivität des Katalysators, die Selektivität hinsichtlich verschiedener Monomere, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomere, sowie das Molekulargewicht
- 25 der entstehenden Polymerisate beeinflussen. Die chemische Struktur der Substituenten  $R^1$  bis  $R^9$  kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise  $C_1$  bis  $C_{18}$ -Alkyl, 5- bis
- 30 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Arylgruppe als Substituent tragen kann,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste  $R^1$  bis  $R^9$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Als Si-organische Substituenten kommen insbesondere Trialkylsilyl-Gruppen
- 35 mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Enthält der Übergangsmetallkomplex nur einen Triazacyclohexan-Liganden, ist also  $m = 1$ , so kann einer der Substituenten  $R^1$  bis  $R^9$  auch so ausgebildet sein, daß er eine über ein Brückenglied mit dem Ringsystem verbundene donor-funk-
- 40 tionelle Gruppe trägt, die ihrerseits eine Koordinationsstelle des Metallatoms besetzt. Als solche donor-funktionellen Gruppen kommen insbesondere stickstoffhaltige Funktionen wie die Dialkylamino-Gruppe in Betracht. Trägt der Übergangsmetallkomplex zwei Triazacyclohexan-Liganden, ist  $m$  also gleich 2, so können auch
- 45 zwei Reste  $R^1$  bis  $R^9$  zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexan-Ringes durch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen verbunden sein. Als Brückenglieder kommen alle

5

Brückenglieder in Betracht, wie sie dem Fachmann beispielsweise von ähnlichen Metallocen-Komplexen bekannt sind, also insbesondere silyl- oder kohlenstoffhaltige Brückenglieder. Wie bei den Metallocen-Komplexen haben dabei chirale verbrückte Komplexe den Vorteil, daß sie zur Herstellung von syndiotaktischen Polypropylen geeignet sind.

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sind jedoch auch Triazacyclohexan-Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. So lassen sich beispielsweise mit Übergangsmetallkomplexen, welche nur einen Triazacyclohexan-Ring enthalten, welcher an den Stickstoffatomen mit einfachen  $C_1$ -bis  $C_{12}$ -Alkylresten substituiert ist, sehr gute Polymerisationsergebnisse erzielen. Als Alkylsubstituenten kommen dabei insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste in Betracht. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist demgemäß dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder -Arylalkyl sind. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl sind. Insbesondere kommen für  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  Wasserstoff oder Methyl-Gruppen in Betracht, da derartige Derivate besonders einfach als Kondensationsprodukt von Formaldehyd oder Acetaldehyd mit entsprechenden Aminen herstellbar sind.

Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  sowie nichtkoordinierende Anionen wie  $B(C_6F_5)_4^-$  genannt werden. Die Anzahl der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte annehmen. Diese Werte, d.h. die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur

00227823-032099

- Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren, in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 280°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 70 und 110°C, vorzugsweise zwischen 80 und 105°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifenreaktoren, besonders bevorzugt.

- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren  $\alpha$ -Olefinen und polaren Comonomeren, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei besonders Ethylen und  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, aber auch Diene wie Butadien und polare Monomere wie Acrylsäureester und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit  $C_3$ - bis  $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

- Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht polymerisationsaktiv und müssen dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht werden, um Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Vor-

teilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 5 bis 30.

- Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (3) Borane oder Borate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei substituierte Arylreste tragen. Als besonders geeignetes Borat ist Dimethylaniliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat zu nennen, als besonders bevorzugtes Boran Tris(pentafluorphenyl)boran.
- 15 Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtrifluorid oder Perchlorate eingesetzt werden.

- Die Herstellung verschiedener Triazacyclohexan-Liganden ist seit 20 langer Zeit bekannt. Den einfachsten Zugang stellt die Kondensationsreaktion von Aldehyden wie Formaldehyd mit entsprechend substituierten Aninen, insbesondere mit Alkylaminen, dar. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) S. 3ff u. Ref.; R=Octyl: D. Jamois et al J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; A.G. Giumanini, G. Verardo et al. J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748, K. Bhatia, Exxon Chemical Patents inc., EP 620266 (1994); F. Seng, K. Ley, Bayer AG, DE 2431862 (1979); H.J. Ha, G.S. Nam, Korea Institute of Science and Technology, DE 4100856 (1991) und H. Möhrle, D. Schnödelbach, Pharmazie 30 (1975), 699-706. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallchloride oder Metallcarbonyle mit 35 dem Liganden umsetzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

- 40 Herstellung von 1,3,5-Trioctyl-1,3,5-triazacyclohexan (Oc<sub>3</sub>TAC)

100 g (0,774 mmol) Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mmol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpervakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 100 ml Methanol aufge-

8

nommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 32,3 g (83 %) an.

5

Herstellung von  $(\text{OC}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

In einem Kolben wurden 662 mg (1,768 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  und 728 mg (1,855 mmol)  $\text{OC}_3\text{TAC}$  vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Pritze wurde der Filtrerrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 885 mg (98 %).

15

Beispiel 2:

Herstellung von 1,3,5-Tripentyl-1,3,5-triazacyclohexan ( $\text{Am}_3\text{TAC}$ )

4,35 g (49,9 mmol) n-Pentylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1,44 g (48 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 50 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4,47 g (15 mmol; 94 %) an.

30 Herstellung von  $(\text{Am}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

In einem Kolben wurden 532 mg (1,42 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  und 458 mg (1,54 mmol)  $\text{Am}_3\text{TAC}$  vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Pritze wurde der Filtrerrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 mg (86 %).

40 Beispiel 3:

Polymerisationen:

In einem 1-l-Autoklaven wurden die entsprechende MAO-Menge (als 30 %ige Lösung in Toluol, Hersteller: Albemarle) und 400 ml Isobutan vorgelegt. Nach Aufpressen von Ethylen bei zu einem Druck von 40 bar und Temperieren auf 70°C wurden jeweils die ent-

9

sprechende Katalysatormenge über eine Schleuse zugegeben. Nach 60 min wurden die Polymerisationen durch Entspannen abgebrochen.

Daten zu den Polymerisationsbedingungen und den Produkteigenschaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

09277823-032099

Probe	Menge	MAO	Al:Cr	T <sub>poly</sub>	Prod.	Aktivität	Ausbeute	Dichte	Eta	Mw	Mn	Q
Komplex	[mg]	[mmol]		[°C]	g/gcat	kg/molCr/h	[g] (min)	g/cm <sup>3</sup>	dl/g	g/mol	g/mol	-
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	49 (107μmol)	35	325	70	1510	4130	74 (10')	0,9741	0,34	5282	1345	3,93
(Oc <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (10μmol)	5	500	70	25500	14844	153 (60')	0,9585	0,73	39792	10608	3,75
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (13μmol)	5	384	70	28700	13083	172 (60')	0,966	1,21	40165	8894	4,52

# Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches die folgenden Komponenten umfaßt:

10

(A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und

15

(B) gewünschtenfalls eine Aktivatorbindung.

20

25

30

35

40

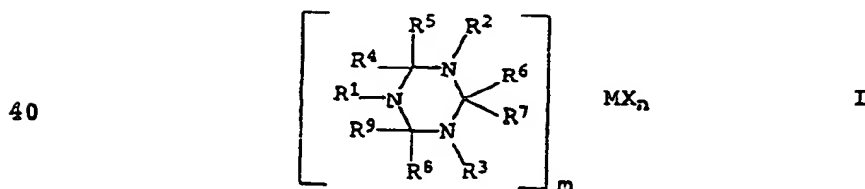
45

0027823.03299



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
 5 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten umfaßt:
- 10 (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
- 15 (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorbindung.
2. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
 20 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:
- 25 (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivatorbindung (B),
- 30 (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
 35 man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



45 0050/98/908 Me/Zst 23.03.1999

*mu*

2

einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 5 M ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,
- 10  $R^1-R^9$  Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei benachbarte Reste  $R^1$  bis  $R^9$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, zwei Reste  $R^1-R^9$  zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen können,
- 15 X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
- 20 m 1 oder 2,
- n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M entspricht.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems ist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 6 des Periodensystems ist.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$   $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl ist.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl ist.
- 45 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit  $C_3$ - bis  $C_8$ - $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

3

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorbindung (B) ein Alumoxan einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorbindung (B) ein Boran oder Borat mit mindestens 2 substituierten Arylresten einsetzt.
11. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.
12. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten umfaßt:
- (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triaza-cyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere die Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
- (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorverbindung.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**